

# Chiroptische Effekte von Lanthanoidorganyle mit optisch aktiven Liganden

## III<sup>1</sup>. Erschließung wohldefinierter chiraler Organosamarium(III)-Verbindungen durch Umsetzung von Tris(cyclopentadienyl)samarium mit (1S,2R,5R)-Isomenthol, (R)-(+)-Isobutylactat und (R)-(+)-Methyl-*p*-tolylsulfoxid

Annette Steudel, Jens Stehr, Eric Siebel, R. Dieter Fischer \*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Germany

Eingegangen den 13. Juli 1995; in revidierter Form den 11. August 1995

### Abstract

While each of the three organosamarium(III) title complexes:  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OC}_{10}\text{H}_{19}\}]_2$  (**5**; Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>10</sub>H<sub>19</sub> = isomenthoxide),  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{COO}^i\text{Bu}\}]_2$  (**6**) and  $[\text{Cp}_3\text{SmOS}(\text{Me})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}]$  (**7**) contains a chiral ligand atom (i.e. C or S) next to the metal-bonded oxygen atoms, only the dinuclear compounds **5** and, even better, **6** display (below ca. 600 nm) significant circular dichroism of discrete f–f-crystal field transitions. According to a successful single-crystal X-ray study of **5**, the cyclohexyl ring of its (1S,2R,5R)-isomenthoxide ligand adopts a conformation with *axial* OSm- and <sup>1</sup>Pr-substituents, which is energetically less favourable at least for neat (1S,2R,5R)-isomenthol.

### Zusammenfassung

Obwohl jeder der drei neuen Organosamarium(III)-Komplexe:  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OC}_{10}\text{H}_{19}\}]_2$  (**5**; Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>10</sub>H<sub>19</sub> = Isomentholat),  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{COO}^i\text{Bu}\}]_2$  (**6**) und  $[\text{Cp}_3\text{SmOS}(\text{Me})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}]$  mindestens ein chirales Ligandenatom (C oder S) unmittelbar am metallkoordinierten O-Atom enthält, zeigen nur die dimeren Systeme **5** und noch ausgeprägter **6** (unterhalb von ca. 600 nm) signifikanten Circular dichroismus von f–f-Kristallfeldübergängen des Sm<sup>3+</sup>-Ions. Auf Grund einer erfolgreichen Kristallstrukturanalyse von **5** liegt der Cyclohexylring des (1S,2R,5R)-Isomentholatliganden ausschließlich in der Konformation mit *axialen* OSm- und <sup>1</sup>Pr-Substituenten vor, die für freies (1S,2R,5R)-Isomenthol energetisch deutlich unvorteilhafter ist.

**Keywords:** Organosamarium complexes; Chirality; Isomenthoxide structure; f–f-Circular dichroism

## 1. Einleitung

Organolanthanoidkomplexe mit Alkoxidliganden, deren sauerstofftragende C-Atome zugleich Chiralitätszentren sind, bieten u.a. auch wegen der besonderen Festigkeit der Ln–O-Bindung gute Voraussetzungen zur erfolgreichen Beobachtung chiroptischer Effekte von

f–f-Kristallfeldübergängen des Ln<sup>q+</sup>-Chromophors [1,2]. Die nähere Untersuchung zweier Yb(III)-Komplexe vom Typ:  $[\text{Cp}'_2\text{YbOR}]_n$  hat allerdings auch unerwartete Konsequenzen aufgezeigt: Komplex **1** mit Cp' = CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> und OR = (R)-(–)-Mentholat reagiert mit Tetrahydrofuran (THF) spontan weiter zu racemischem  $[\text{Cp}'_2\text{Yb}(\mu\text{-tetrahydrofuran-2-hydroxylat})]_2$  (**2** [1]), während die Alkoxidkomplexe  $[\text{Cp}'_2\text{Yb}(\text{S})\text{-}(+)\text{-2-butanolat}]_n$  mit Cp' = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**3**) und CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (**4**) bislang weder in THF- (**3**) noch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung (**4**) f–f-Circular dichroismus (f–f-CD) erkennen ließen [2].

<sup>1</sup> II. Mitteilung; vgl. Ref. [2]. Professor Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet.

\* Corresponding author.

In der Erwartung, durch eine größere Variation sowohl von Ln als auch von OR zu einem besseren Verständnis des Verhaltens potentiell chiraler Organolanthanoid-Systeme zu gelangen, haben wir nun die zwei neuen Sm(III)-Alkoxide  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu-(1S,2R,5R)\text{-isomentholat}\}]_2$  (**5**) und  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu-(R)\text{-}(+)\text{-isobutyl-lactat}\}]_2$  (**6**) dargestellt und näher untersucht sowie deren Eigenschaften auch mit denen des Addukts:  $[\text{Cp}_3\text{SmOS}(\text{Me})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}]$  (**7**) verglichen, dessen zwei Homologe mit Pr (**7a**) und Yb (**7b**) bereits röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden konnten [3]. Komplex **5** ist ein Stereoisomer des selbst noch nicht beschriebenen Sm-Homologen von **1**, während **6** sehr wahrscheinlich isostrukturell mit seinen zwei Homologen **6a** (Ln = Pr [3]) und **6b** (Ln = Yb [2]) ist, deren Molekülstrukturen das Baumuster  $[\text{Cp}_2\text{Ln}\{\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{COO}^i\text{Bu}\}]_2$  zeigen.

## 2. Darstellung und allgemeine Eigenschaften von **5**, **6c** (Ln = Lu) und **7**

Sämtliche Komplexe wurden durch Umsetzung von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$  (**6c**) mit Isomenthol, Isobutylactat oder Methyl-*p*-tolylsulfoxid jeweils im strengen Molverhältnis 1:1 dargestellt. Während die Protonierungsreaktionen (mittels Alkohol) bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden mußten, erfolgte die Sulfoxid-Addition bei Raumtemperatur. Die Ausbeuten lagen bei mindestens 80%. Alle Verbindungen sind gut löslich in Toluol (**5,6**) und Dichlormethan (**5–7**) sowie luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Das Massenspektrum (MS) von **5** ähnelt dem von **6a** [2] dahingehend, daß das Fragment mit dem höchsten *m/z*-Wert wieder dem zweikernigen Molekülion entspricht, das bereits einen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden verloren hat; somit spricht das MS hier für einen zweikernigen Aufbau. Das Auftreten selbst relativ intensiver Fragmente vom Typ:  $\text{Cp}'_3\text{Ln}^+$  (wie auch im Fall von **5**  $m/z = 347$ ; 10%) ist für Alkoxidkomplexe  $[\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-OR})_2]$  nicht ungewöhnlich [4]. In den IR-Spektren von **6** und **6c** deuten die gegenüber freiem Isobutylactat stark erniedrigten  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Carboxylgruppen (1684 bzw. 1685  $\text{cm}^{-1}$ ; freies Lactat: 1735  $\text{cm}^{-1}$ ) an, daß beide Komplexe wie auch **6a** [3] und **6c** [2] wieder metallkoordinierte Carboxylat-O-Atome enthalten. Im IR-Spektrum von **7** erscheint wie im Fall seiner Homologen **7a** und **7b** [3] die  $\nu(\text{SO})$ -Schwingung bei  $1025 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  (freies Methyl-*p*-tolylsulfoxid: 1048  $\text{cm}^{-1}$ ), so daß auch in **7** der Sulfoxidligand O-koordiniert sein dürfte.

## 3. Molekülstrukturen von **5**, **6** und **7**

Ein optimaler Einkristall von **5** konnte unschwer aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei ca. 0°C gewon-

Tabelle 1  
Relevante Parameter für die Strukturanalyse von **5**

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{Sm}_2$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	871.56
Kristalldimensionen ( $\text{mm}^3$ )	$0.4 \times 0.4 \times 0.3$
Temperatur (K)	293(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zellparameter (pm)	$a = 1245.3(2)$ $b = 1429.3(5)$ $c = 2096.2(8)$
Volumen ( $\times 10^6 \text{ pm}^3$ )	3731(2)
Z	4
Dichte (berechnet) ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.552
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	3.148
$F(000)$	1752
Meßbereich $\theta$ (°)	2.25 bis 25.0
Indices	$-1 \leq h \leq 14, -1 \leq k \leq 17,$ $-1 \leq l \leq 24$
Symmetrisch unabhängige Reflexe	4406 [ $R(\text{int}) = 0.0148$ ]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3806
Verfeinerte Parameter	404
R-Wert	$R_1 = 0.0312$ $wR_2 = 0.0627$
R-Wert für alle Reflexe	$R_1 = 0.0421$ $wR_2 = 0.0661$
Gewichtung	$w = [\sigma^2(F^2) + (0.0314P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)3^{-1}$
Absoluter Strukturparameter	0.00(3)
Restelektronendichte (max/min) ( $\text{e}\text{Å}^{-3}$ )	0.904/−0.555

nen werden. Tabelle 1 enthält einige für die Strukturanalyse relevante (Kristall-) Parameter, und Tabelle 2 eine Auswahl von Atomabständen und Winkeln. In Abb. 1 und 2 sind verschiedene Perspektiven der Molekülstruktur von **5** wiedergegeben. Der Komplex ist erwartungsgemäß [1] zweikernig; allerdings besteht er aus zwei nicht-äquivalenten Molekülhälften. Das Sauerstoffatom und die Isopropylgruppe besetzen *axiale* Positionen im Cyclohexan-Sessel (und die Methylgruppe entsprechend eine äquatoriale Position). Standard-Konformationsanalysen lassen dagegen für freies (1S,2R,5R)-Isomenthol eine Vorzugskonformation mit axialer  $\text{CH}_3$ -Gruppe erwarten. Die Röntgenstrukturanalyse von (+)-Isomenthyl-*p*-bromphenylcarbammat (**8**) als dem bislang offenbar einzigen kristallographisch untersuchten Isomenthoxy-Derivat [5] hatte ergeben, daß hier die asymmetrische Einheit je ein Molekül mit axialer und zwei Moleküle mit äquatorialer Methylgruppe enthält [6]. Während die Mehrzahl der C–C-Bindungen in den Isomenthylfragmenten von **5** und **8** Abstände in der Nähe des Mittelwerts von 1.54 Å aufweisen, ist im Molekül von **8** mit einer äquatorialen Methylgruppen der C(2)–C(7)-Abstand signifikant nach 1.65 Å aufgeweitet [6]. In **5** liegt der entsprechende Abstand bei nur 1.59(2) Å. Andererseits sind die C–O-Abstände in **5** mit 1.443(10) bzw. 1.456(10) Å geringfügig kürzer als in **8** (1.50 Å).

Einfachen Strukturmodellen für **5** zufolge sollten Iso-

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) von **5**. Cent = Ringzentrum; (C1–H1)⋯(C11–H11) = Diederwinkel

Sm1⋯Sm2	364.8(15)		
Sm1–Cent1	245.7(40)	Sm2–Cent3	247.0(60)
Sm1–Cent2	247.1(50)	Sm2–Cent4	247.6(60)
Sm1–O1	234.5(5)	Sm2–O1	229.0(5)
Sm1–O2	230.7(5)	Sm2–O2	236.5(5)
Sm1–C101	272.6(8)	Sm2–C201	275.5(10)
Sm1–C102	272.7(8)	Sm2–C202	273.0(11)
Sm1–C103	272.3(8)	Sm2–C203	272.4(10)
Sm1–C104	274.5(9)	Sm2–C204	271.6(9)
Sm1–C105	273.9(9)	Sm2–C205	271.9(10)
Sm1–C111	274.6(10)	Sm2–C211	272.3(11)
Sm1–C112	275.9(10)	Sm2–C212	274.5(11)
Sm1–C113	274.8(9)	Sm2–C213	275.2(11)
Sm1–C114	272.8(9)	Sm2–C214	276.2(10)
Sm1–C115	272.9(9)	Sm2–C215	272.4(11)
C1–O2	144.3(10)	C11–O1	145.6(10)
C2–C7	159.0(2)	C12–C17	156.1(12)
O1–Sm1–O2	76.8(2)	(C1–H1)⋯(C11–H11)	75.9(13)
O1–Sm2–O2	76.7(2)	Cent1–Sm1–Cent2	127.5(2)
Sm1–O1–Sm2	103.8(2)	Cent3–Sm2–Cent4	120.7(2)
Sm1–O2–Sm2	102.7(2)		
O1⋯O2–C1	28.6(6)		
O2⋯O1–C11	10.7(5)		

mentholat-Liganden mit einer *äquatorial* angeordneten CHMe<sub>2</sub>-Gruppe in beträchtliche sterische Wechselwirkung mit den Cp-Liganden treten. Doch auch in der tatsächlich realisierten Molekülstruktur vermögen die sehr sperrigen Isomenthylbausteine den Cp-Liganden räumlich offenbar nicht optimal auszuweichen. So sind die zwei  $\mu$ -OC<sub>10</sub>H<sub>19</sub>-Liganden eines Dimeren zumindest im Kristall von **5** so ausgerichtet, daß ihre CHMe<sub>2</sub>-Gruppen bezogen auf die Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ebene *synfacial* zu liegen kommen. Zudem sind beide Cyclohexylringe um ihre C–O-Bindungen signifikant gegeneinander verdreht, so daß die entsprechenden C–H-Vektoren (C(1)–H(1) bzw. C(11)–H(11)) mit der O⋯O'-Achse ver-

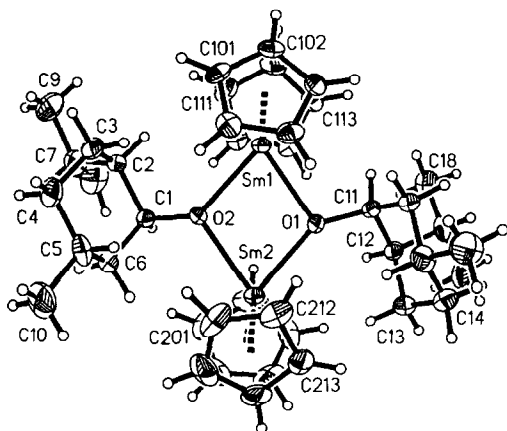


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **5**: Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fragment parallel zur Zeichenebene.

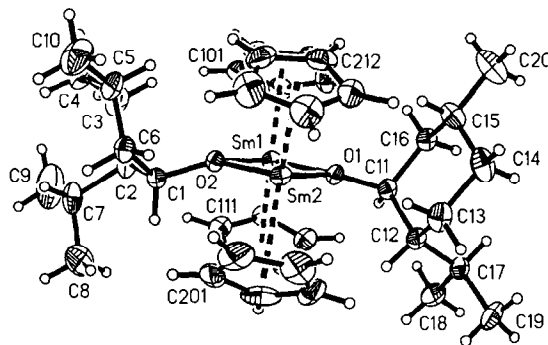


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von **5**: Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fragment senkrecht zur Zeichenebene.

schiedene Winkel einschließen (Tabelle 2). Auch verlaufen die O–C-Vektoren nicht streng kollinear mit der O⋯O'-Achse. Die vier Cp-Liganden des dimeren Moleküls, die paarweise auf Deckung bzw. auf Lücke zueinander stehen (vgl. Abb. 2), bilden deutlich verschiedene cent–Sm–cent'-Winkel aus (Tabelle 2). Gleichwohl weichen die individuellen Sm–C(Cp)-Abstände nur wenig von ihren jeweiligen Mittelwerten ab (2.727, 2.747, 2.721, 2.749 Å), die sich nur unwesentlich von bekannten Sm–C(Cp)-Mittelwerten unterscheiden (z.B. 2.72 Å in [(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SmC<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [7] bzw. 2.76 in (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sm [8]).

Die einzelnen Sm–O-Abstände von **5** sind am ehesten mit den Sm–O(P)-Abständen der Verbindung [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -OCH=CHO)] (**9**; 2.37–2.39 Å [9]) bzw. auch mit dem Pr–O-Abstand in **7a** (2.41 Å [3]) vergleichbar und nicht mit den sehr kurzen Sm–O(CH)-Abständen von **9** (2.147–2.179 Å [9]) bzw. auch nicht mit dem deutlich längeren Sm–O(THF)-Abstand in [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm·THF]<sub>2</sub>{ $\mu$ -(OSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]} (2.465 Å [10]). Der Sm⋯Sm-Abstand ist mit 3.648 Å sogar noch kürzer als der Yb⋯Yb-Abstand im Yb-Homologen von **6** (d.h. in **6b**: 3.695 Å [2]).

Die Molekülstruktur von **6** dürfte der von **6a** (Ln = Pr; Pr⋯Pr-Abstand; 3.925 Å [3]) bzw. auch der von **6b** (Ln = Yb [2]) entsprechen [11], so daß für **6** ein etwas kürzerer Ln⋯Ln-Abstand als für **6a** zu erwarten ist. Gemeinsamkeiten von **5** und **6** wären somit ihr zweikerniger Aufbau mit den jeweils sauerstofftragenden  $\mu$ -Alkoxid-C-Atomen als den dem Zentralmetallion nächstgelegenen Chiralitätszentren. Allerdings verleiht die nur in **6** und seinen Homologen zu erwartende zusätzliche (Carboxylat)O → Sm-Bindung [2,3] diesem Molekül eine besondere Steifheit. Komplex **5** enthält andererseits noch drei entferntere, wohldefinierte Chiralitätszentren.

Komplex **7** sollte isostrukturell mit seinen bereits röntgenographisch untersuchten Homologen **7a** und **7b** (Ln = Pr bzw. Yb [3]) sein. Diese sind monomere 1:1-Addukte vom Typ Cp<sub>3</sub>Ln·L, in denen ein jeweils enantiomerenreines Methyl-*p*-tolylsulfoxid-Molekül (L)

Tabelle 3a

<sup>1</sup>H-NMR-Daten von **5** (chemische Verschiebungen  $\delta$  bezogen auf internes TMS)

<b>5</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<b>5</b> (C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub> )	<sup>a</sup>
-17,69	-17,05	(s, 1H)
-16,04	-16,58	(d, 1H)
-15,04	-15,47	(m/s, 1H)
-11,13	-11,27	(t, 1H)
-8,77	-8,96	(s, 1H)
-7,05	-7,36	(t, 1H)
-4,06	-4,25	(d, 1H)
-3,82	-3,98	(q/m, 1H)
-3,56	-3,83	(q/d, 1H)
-2,71	-2,88	(d, 1H)
-2,45	-2,44	(m/d, 3H)
-2,15	-2,24	(m, 6H)
12,40	12,58	(s, 10H)

<sup>a</sup> Multiplizität und relative Intensitäten für die Spektren in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>.

nur über sein Sauerstoffatom an das Ln-Zentrum koordiniert ist (Abstände: Pr–O 2.408, Yb–O 2.290 Å; Winkel Pr–O–S 143,0, Yb–O–S 140,6° [3]). Auch in dieser Verbindungsklasse befindet sich das Chiralitätszentrum in einem jeweils festen Abstand vom Ln-Atom (Pr ··· S: 3.722 Å, Yb ··· S: 3.591 Å). Der Pr–O-Abstand von **7a** liegt in der Nähe des Pr–O(Alkoxid)-Werts von **6a** (2.405–2.425 Å [3]).

#### 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Trotz seines üblichen Paramagnetismus von etwa 1.55–1.65 B.M. bewirkt das Sm<sup>3+</sup>-Ion in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Organosamarium(III)-Komplexen keine sehr ausgeprägten Signalauffächerungen [13]. Entgegen dieser Erfahrung, der die Spektren von **6** und **7** folgen, liegen die einzelnen Resonanzen von **5** (gelöst in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>) vergleichsweise weit auseinander (Tabelle 3). Die Zahl der Menthylprotonensignale und die relativen Signalintensitäten entsprechen grundsätzlich der Erwartung für Ein- und Zweikernkomplexe mit jeweils äquivalenten, räumlich fixierten bzw. auf der NMR-Zeitskala schnell um ihre C–O-Bindungen rotierenden (bzw. auch nur oszillierenden) OC<sub>10</sub>H<sub>19</sub>-Gruppen. Das gefundene Signalmuster (vgl.

weiter unten) spricht für das Vorliegen einer singulären Isomenthylgruppe in nur einer Konformation. Auch das Auftreten nur eines C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonensignals erscheint nicht mit der Annahme merklich behinderter Rotationen um die C–O-Bindungen (vgl. Abschn. 3) vereinbar. Allerdings zeigt auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **6** keine der grundsätzlich prochiralen Gruppen (CH<sub>2</sub>R und CMe<sub>2</sub>H) eine hier zu erwartende diastereotope Signalaufspaltung [14]. Im Gegensatz zu den Spektren von **6a** [3] und **6b** [2] erscheint sogar im Spektrum von **6** nur eine C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Resonanz. Hier sollten zwei nicht-äquivalente C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden vorliegen [2,3]. Bekannt ist jedoch aus der Literatur, daß auch verschiedene (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sm(III)-Derivate entweder zwei ungewöhnlich eng zusammenliegende, scharfe C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringprotonensignale oder sogar nur ein Singulett zeigen [13].

Die Lage der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Resonanz von **5** entspricht der schon früher beschriebener (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm(III)-Derivate [7,15]. Die Multipliett-Aufspaltung der meisten Resonanzen des Isomenthylliganden erlaubt eine in sich schlüssige Zuordnung (vgl. Experimenteller Teil): Sechs der Resonanzen sind paramagnetisch signifikant verschoben ( $\delta$ : –7 bis –18 ppm), so daß sie den fünf zum O-Atom cisoiden H-Atomen sowie den ebenfalls besonders metallnahen H-Atomen von C(1) bzw. C(11) zugeordnet werden können. Den zum O-Atom transoid orientierten vier Cyclohexyl-H-Atomen und den insgesamt drei CH<sub>3</sub>-Gruppen sollten dann die sechs paramagnetisch schwächer verschobenen ( $\delta$ : –2.24 bis –4.25 ppm) Resonanzen (mit den relativen Intensitäten 1:1:1:1:3:6) zuzuschreiben sein.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Lösung von **5** in THF-d<sub>8</sub> zeigte zwei Singuletts im Bereich der Cp-Protonenresonanz (12–13 ppm; *I*<sub>rel</sub> ca. 3:1) und etwa 13 weitere Signale von unterschiedlicher, teilweise auffälliger Breite im üblichen Resonanzbereich diamagnetischer Proben (1–7 ppm). Möglicherweise hat somit auch **5** (wie bereits für **1** nachgewiesen [1]) mit dem Tetrahydrofuran reagiert [16].

Ein schlüssige Zuordnung der Resonanzen von **6** gelingt auf der Grundlage von Vergleichen mit den Spektren von paramagnetischem **6b** [2] und des diamagnetischen Homologen **6c** (Ln = Lu) (vgl. Experimenteller Teil). Entsprechendes gilt für das <sup>1</sup>H-NMR-

Tabelle 3b

<sup>1</sup>H-NMR-Daten von **6**, im Vergleich mit denen von **6c** (diamagnetisch) sowie von **7**, verglichen mit Daten des freien Liganden MTSO = Methyltolyl-sulfoxid

<b>6</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<b>6c</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<sup>a</sup>	<b>7</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	MTSO (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>b</sup>
-1,42	1,63	(d, 3H)			
0,49	1,07	(d, 6H)	-0,16	2,42	(3H)
0,66	4,77	(q, 1H)	2,21	2,70	(3H)
1,10	2,10	(m, 1H)	5,11	7,32	(2H)
2,77	4,18	(d,dd/2H)	6,89	7,55	(2H)
8,69	5,92	(s, 10H)	11,41		(15H)

<sup>a</sup> Multiplizität und *I*<sub>rel</sub> für **6** und **6c**; <sup>b</sup> *I*<sub>rel</sub> für **7** und MTSO.

Spektrum von **6**, dessen chemische Verschiebungen auch gut mit denen des neuen Posphorylid-Komplexes ( $C_5H_5$ )<sub>3</sub>SmCH<sub>2</sub>PMePh<sub>2</sub> ( $CH_2$ : 0.8;  $CH_3$ : 2.08;  $C_6H_5$ : 7.17–7.60;  $C_5H_5$ : 10.36 ppm [17]).

### 5. f-f-Ligandenfeldübergänge: chiroptische Effekte (f-f-CD)

Während KF-theoretisch untermauerte Untersuchungen relativ langwelliger f-f-Anregungen ( $\nu < 20.000\text{ cm}^{-1}$ ) von Sm(III)-Organylen des Typs  $[Cp_3Sm \cdot L_n]$  ( $n = 1$  bzw. 2; KF-Symmetrie  $C_{3v}$  bzw.  $D_{3h}$ ) bereits erfolgt sind [18], stehen entsprechende Studien der weniger symmetrischen  $[Cp'_2SmX]_n$ -Systeme noch aus. Die reinen Absorptionsspektren der Komplexe **5**, **6** und **7** zeigen unterhalb von ca.  $21.000\text{ cm}^{-1}$  durchweg schwache ( $\epsilon_m < 1.5$ ) f-f-Banden in den grundsätzlich zu erwartenden [19] Frequenzbereichen (vgl. Tabelle 4). In allen drei Fällen bewirkt die breite langwellige Flanke einer sehr intensiven Charge-Transfer (CT)-Bande, daß oberhalb von ca.  $24.000$ ,  $28.500$  bzw.  $26.000\text{ cm}^{-1}$  sämtliche f-f-Absorptionsbanden vollständig unter den breiten CT-Signalen verschwinden (für **5**: vgl. Abbildung 3). Komplex **7** zeigt eine zusätzliche sehr breite, doch nur mäßig intensive ( $\epsilon_m$  ca.  $10^2$ ) CT-Bande bei  $23.530\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsmaxima sechs weiterer, sehr schwacher f-f-Banden von **7** zwischen  $10300$  und  $11500\text{ cm}^{-1}$  (in Tabelle 5 nicht mit aufgeführt) sind gut mit den f-f-Banden der KF-theoretisch schon näher untersuchten Verbindung  $Cp_3SmCNC_6H_{11}$  [20] korrelierbar. Komplex **5** zeigt unterhalb von  $19400\text{ cm}^{-1}$  (sowie auch zwischen  $22700$  und  $23800\text{ cm}^{-1}$ ) nur extrem schwache f-f-Banden ( $\epsilon_m < 0.1$ ).

Obwohl die 4f-Elektronen eines  $Sm^{3+}$ -Ions eventuelle Asymmetriezentren in dessen Ligandensphäre nur durch relativ schwache chiroptische Effekte widerspiegeln sollten [21], bildet eine kombinierte Studie der Absorptionsspektren und des Circular dichroismus (CD) eines enantiomerenreinen kristallinen Sm(III)-Komplexes [19] eine der bis heute erfolgreichsten chiroptischen Untersuchungen von Lanthanoid(III)-Komplexen.

Das chiroptische Verhalten der drei eindeutig chiralen, jeweils in Lösung vermessenen Komplexe **5**, **6** und **7** äußert sich unterschiedlich. Der einkernige Komplex **7** erweist sich—wie auch seine Homologen **7a** ( $L_n = Pr$ ) und **7b** ( $L_n = Yb$ ) [3]—als CD-inaktiv. Auch dem schwachen CT-Übergang von **7** bei  $23530\text{ cm}^{-1}$  kann höchstens ein  $\Delta\epsilon_m$ -Wert  $< 0.05$  zukommen. Ein denkbarer Grund für die CD-Inaktivität der drei Sulfoxid-Addukte [22] könnte sein, daß hier—im Sinne eines reinen Vicinaleffekts [23]—nur ein einziges dissymmetrisches Atom in der Ligandensphäre des Sm(III)-Chromophors vorliegt. Hinzukommen mag, daß das hier allein chirale Sulfoxid ein Neutralligand ist und als solcher die 4f-“Leucht”-Elektronen des  $Sm^{3+}$ -Ions noch

Tabelle 4  
Fraktionelle Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5**

	x	y	z	$U_{eq}$
Sm(1)	7972(1)	913(1)	463(1)	33(1)
Sm(2)	6653(1)	1048(1)	2014(1)	34(1)
O(1)	8044(5)	1687(4)	1449(2)	35(1)
O(2)	6576(5)	248(4)	1028(2)	35(1)
C(101)	6954(8)	1363(7)	-646(4)	49(2)
C(102)	7985(9)	1763(7)	-701(4)	52(2)
C(103)	8051(9)	2493(6)	-261(4)	54(3)
C(104)	7068(9)	2563(7)	64(4)	52(2)
C(105)	6396(8)	1863(7)	-177(4)	52(3)
C(111)	9003(9)	-647(8)	8(5)	59(3)
C(112)	9681(8)	100(9)	-165(5)	59(3)
C(113)	10114(7)	461(8)	396(5)	54(3)
C(114)	9709(8)	-47(7)	911(4)	50(3)
C(115)	9021(7)	-738(6)	662(5)	48(2)
C(201)	6783(12)	-685(8)	2584(5)	73(4)
C(202)	7838(12)	-358(10)	2544(6)	81(4)
C(203)	7937(11)	368(10)	2958(7)	83(4)
C(204)	6976(15)	501(10)	3240(5)	88(5)
C(205)	6259(11)	-117(11)	3013(6)	85(4)
C(211)	4804(11)	1943(10)	1683(7)	78(4)
C(212)	5529(10)	2660(9)	1767(5)	66(3)
C(213)	5759(9)	2708(8)	2417(6)	61(3)
C(214)	5158(10)	2028(9)	2722(6)	74(4)
C(215)	4583(10)	1539(10)	2271(9)	91(5)
C(1)	6114(7)	-674(6)	980(4)	37(2)
C(2)	6127(8)	-1035(8)	288(4)	54(2)
C(3)	5287(9)	-534(9)	-119(4)	66(3)
C(4)	4174(9)	-616(10)	147(5)	75(4)
C(5)	4145(8)	-235(9)	823(6)	69(3)
C(6)	4968(7)	-686(7)	1233(4)	47(2)
C(7)	6021(10)	-2142(8)	260(5)	65(3)
C(8)	6793(12)	-2674(8)	686(7)	100(5)
C(9)	6122(13)	-2490(11)	-417(7)	127(6)
C(10)	3031(9)	-298(11)	1108(7)	103(5)
C(11)	9034(7)	2225(6)	1495(4)	38(2)
C(12)	9509(7)	2117(7)	2171(4)	44(2)
C(13)	8824(9)	2645(8)	2639(4)	58(3)
C(14)	8720(11)	3692(7)	2461(5)	69(3)
C(15)	8240(10)	3807(6)	1810(5)	64(3)
C(16)	8884(8)	3263(6)	1326(4)	44(2)
C(17)	10723(8)	2386(7)	2197(5)	52(3)
C(18)	11410(8)	1737(8)	1791(5)	69(3)
C(19)	11109(10)	2344(9)	2902(6)	87(4)
C(20)	8153(13)	4817(7)	1602(7)	97(5)

schwächer beeinflussen könnte als ein formal anionischer Ligand.

Die Komplexe **5** und **6** zeigen oberhalb von ca.  $17000\text{ cm}^{-1}$  deutlich wahrnehmbare Cotton-Effekte (vgl. hierzu Abb. 4). Wegen des vergleichsweise schwächeren “Störeinflusses” der CT-Bande von **6** ist dessen CD fast bis  $27000\text{ cm}^{-1}$  hin erkennbar, während das kurzwelligste noch wahrnehmbare Signal von **5** bei  $23832\text{ cm}^{-1}$  liegt. Das f-f-Spektrum von **6**, das zugleich reicher an reinen f-f-Übergängen als die Spektren von **5** und **7** ist, enthält etwa dreimal so viele CD-Signale wie das Spektrum von **5**. Hervorzuheben

Tabelle 5  
UV/VIS-Absorptions- und CD-Daten von **5** (Lsgsm. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C: 8.33 × 10<sup>-2</sup> mol l), **6** (Lsgsm. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, c: 3.89 × 10<sup>-2</sup> mol l) und **7** (Lsgsm. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, c: 2.1 × 10<sup>-2</sup> mol l)

Angeregter Sm <sup>3+</sup> - Term <sup>a</sup>	[Cp <sub>2</sub> Sm(μ-OC <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> ] (5)			[Cp <sub>2</sub> Sm(μ-OCH(Me)COO <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> (6)			Cp <sub>3</sub> SmOS(Me)-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me (7)			
	ν(E) <sup>b</sup>	ε <sub>m</sub> <sup>c</sup>	ν(CD) <sup>d</sup>	ν(E) <sup>b</sup>	ε <sub>m</sub> <sup>c</sup>	ν(CD) <sup>d</sup>	ν(E) <sup>b</sup>	ε <sub>m</sub> <sup>c</sup>	ν(E) <sup>b</sup>	
		10 <sup>4</sup> × Δε <sub>m</sub> <sup>e</sup>			10 <sup>4</sup> × Δε <sub>m</sub> <sup>e</sup>			10 <sup>4</sup> × Δε <sub>m</sub> <sup>e</sup>		
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>				16750	0,5		17542	- 0,9	17365	0,15
							17544	+0,6		
							17668	-1,6	17571	0,6
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	19478	0,3		17889	0,4		17793	+0,5	18963	0,7
<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	19887	0,4		18868	0,4		18622	-0,6		
	19998	0,8		19685	0,8		19724	+1,2		
				19920	0,8		19861	-0,9		
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>				20040	0,7		20080	+0,6		
				20202	0,8					
				20325	0,8		20315	+1,1		
<sup>4</sup> M <sub>15/2</sub>	20489	0,5		20450	0,8		20429	-0,6	20482	2,3
	20648	0,2		20576	0,6					
	20768	0,2	20807	20704	0,5		20704	-0,5		
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	21191	1,0		20921	0,6		20964	+1,2	20833	1,3
				21367	0,5		21164	+2,2	21276	1,5
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	21846	4,3		21882	0,2		21739	+1,6	21930	3,7
	22044	5,1		21978	0,5		21929	-2,2	22124	7,4
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	22187	5,1	-1,85	22472	0,8		22624	-4,4		
<sup>4</sup> M <sub>17/2</sub>	22663	0,5	-0,8							
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>			-5,9	22779	1,3					
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>			-5,0	23041	2,4		22903	-5,6		
							23202	-4,1		
				23530	1,0		23502	+1,9	23529	102,3 <sup>f</sup>
<sup>6</sup> P <sub>5/2</sub>				23923	3,4		23753	+5,9	24096	0,9
<sup>4</sup> L <sub>13/2</sub>	23864	1,4	+3,6	24390	3,5		23952	-6,2		
				24570	3,6		24301	-1,2		
				24876	5,9		24600	-1,2	24630	4,3
<sup>6</sup> P <sub>3/2</sub>							24752	+1,9	24752	1,8
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>							24876	-0,9		
<sup>4</sup> K <sub>11/2</sub>				25893	25,2		25078	-3,1	25253	2,2
							25510	-9,4	25641	1,8
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>							25694	-19,3	25840	1,8
							25840	+46,8	25974	0,9
				26881	27,7		26315	-4,4		
<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>				27174	34,0		26525	+8,1		
				28328	46,8		26810	+7,5		

<sup>a</sup> Zuordnung in Anlehnung an Ref. [19]; <sup>b</sup> ν(E) = Absorptionsmaximum (cm<sup>-1</sup>); <sup>c</sup> Extinktionskoeffizient (mol l<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); <sup>d</sup> CD-Maximum (cm<sup>-1</sup>); <sup>e</sup> differentielle molare Extinktion (mol l<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); <sup>f</sup> kein f-f-Übergang. Leere Felder unterhalb von 21000 cm<sup>-1</sup>; f-f-Übergang zu intensitätsschwach; oberhalb von ca. 23000 cm<sup>-1</sup>; zu intensive CT-Absorption.

sind die relativ hohen "CD-Signaldichten" von **6** um ca. 17500 bzw. 25500  $\text{cm}^{-1}$ , aber auch von **5** um 23500  $\text{cm}^{-1}$ . Während **5** und **6** unterhalb von 22000  $\text{cm}^{-1}$  Cotton-Effekte mit  $|\Delta\epsilon_m|$ -Werten  $< 5.0 \times 10^{-4}$  zeigen, werden bei höheren Frequenzen deutlich größere  $|\Delta\epsilon_m|$ -Werte beobachtet. Ein Maximum erreicht **6** mit  $|\Delta\epsilon_m| = 46.8 \times 10^{-4}$  bei 25840  $\text{cm}^{-1}$ ; es liegt nahe, hier an einen angeregten Zustand zu denken, der nicht mehr aus einer reinen  $[\text{Xe}]4f^5$ -Konfiguration des  $\text{Sm}^{3+}$ -Ions hervorgeht. Formal läßt sich feststellen, daß in den hier untersuchten Zweikernkomplexen jedes  $\{(\mu\text{-OR})_2\text{SmCp}_2\}$ -Fragment als ein Chelatligand der zweiten  $\text{Cp}_2\text{Sm}$ -Einheit angesehen werden kann, so daß in den Komplexen **5** und **6** jedes Samariumion für sich formal einen Chelatliganden mit jeweils zwei optisch aktiven Zentren trägt. Eine allgemein akzeptierte Regel [23]

besagt, daß die Beeinflussung der Leuchtelektronen eines Zentralmetalls auf Grund von Dissymmetrien in der Ligandensphäre gemäß der folgenden Abstufung zunimmt: "Vicinaler Effekt" (ein singuläres Asymmetriezentrum im Liganden) < "Chelatisierungseffekt" (mindestens ein dissymmetrischer Chelatligand) < "konfigurativer Effekt" (das Zentralmetallion selbst wird zu einem Asymmetriezentrum).

In THF gelöstes **5** (von etwa gleiche Konzentration wie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zeigt signifikant veränderte Absorptions- und CD-Spektren. In Absorption dominiert ein nicht CD-sensitiver, scharfer f-f-Übergang bei 24166  $\text{cm}^{-1}$ , und der bei 25975  $\text{cm}^{-1}$  beginnende CT-Bereich hat nur zwei schwächere "Vorbanden" (20450 und 22730  $\text{cm}^{-1}$ ). Im CD-Spektrum (20805–24095  $\text{cm}^{-1}$ ) zeigen sich (mit Ausnahme zweier CD-Signale bei

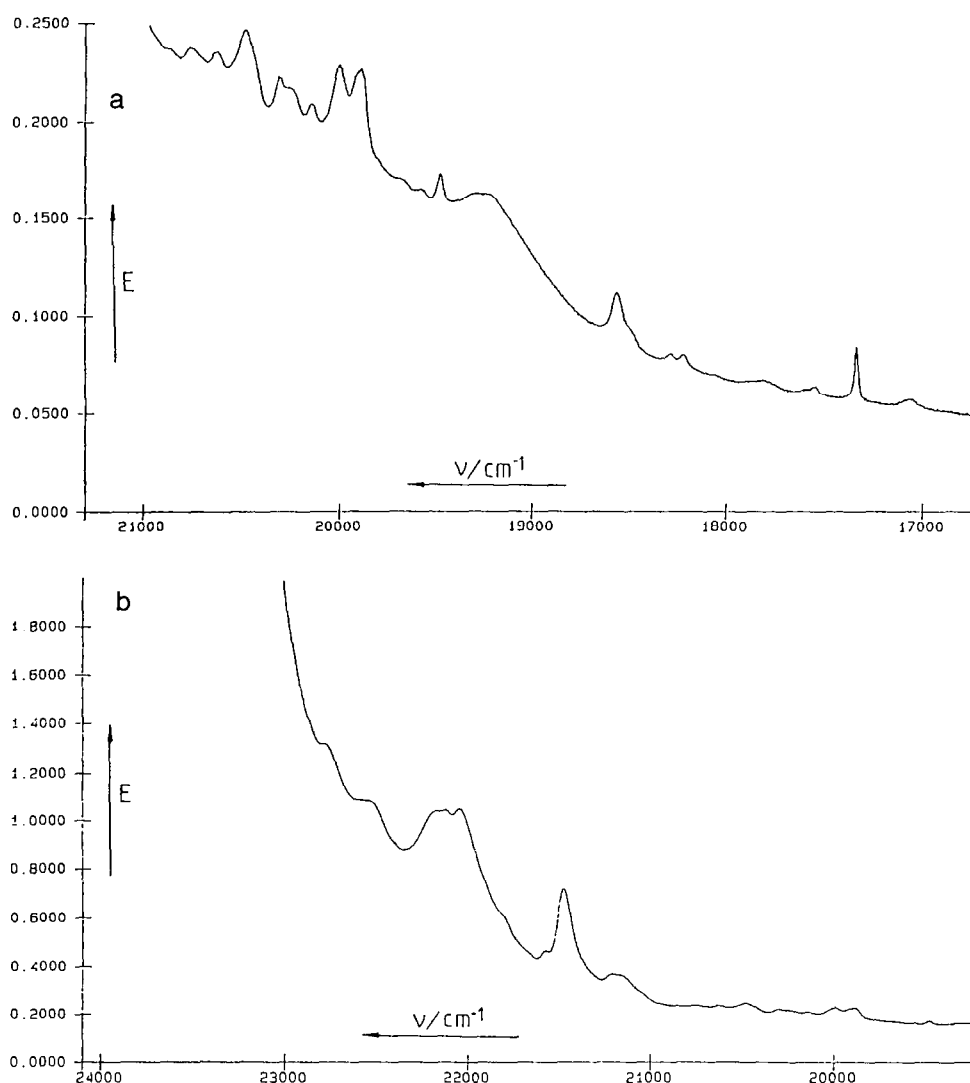


Abb. 3. (a) Absorptionsspektrum von **5** zwischen 17000 und 21000  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) Absorptionsspektrum von **5** zwischen 20000 und 24000  $\text{cm}^{-1}$  (gleicher Wellenzahl-Maßstab wie in Abb. 4).

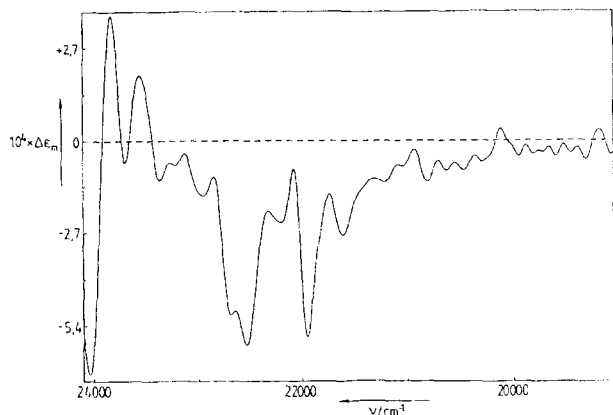


Abb. 4. CD-Spektrum (f-f-Übergänge) von **5** (vgl. auch Tabelle 5).

23552 und 23832  $\text{cm}^{-1}$ ) mehrere weitere, sehr schwache Cotton-Effekte, die nicht mit denen von **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zusammenfallen.

## 6. Schlußbemerkung

Unsere röntgenographischen und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß sich der Isomenthylbaustein während der Synthese von **5** unter bemerkenswert milden Bedingungen ( $-80^\circ\text{C} < \text{Temp.} < 20^\circ\text{C}$ ) aus der Vorzugskonformation des freien Alkohols ( $\text{CH}_3$ -Gruppe äquatorial) in die alternative Konformation mit einem axialen  $\text{OSm}_2 \cdots$ -Substituenten umlagert. Eine vergleichende  $^1\text{H}$ -NMR-Studie (360 MHz, Lsgsm.  $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.) von Isomenthol und zwei Stereoisomeren ergab, daß die stets ideal beobachtbare Resonanz des Protons von C(1): (–)-Menthol,  $\delta$  3.415 (1H, ddd,  $^3J = 5.0$  Hz); (+)-Isomenthol,  $\delta$  3.800 (1H, dt,  $^3J = 3.8$  Hz); (+)-Neomenthol,  $\delta$  4.110 (1H, q,  $^3J = 2.5$  Hz) für das Vorliegen jeweils nur einer Konformation (d.h. für Isomenthol und Menthol der Konformation mit einer äquatorialen OH-Gruppe) erwarten läßt [24].

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5** (Lsgsm.:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ) spiegeln die relativ komplizierte Molekülstruktur von **5** im Kristallverband nicht mehr wider. Das Erscheinungsbild der Elementarzelle [27] spricht eher für signifikante intermolekulare Wechselwirkungen im Gitter als für intramolekulares sterisches Gedränge im freien Molekül. Die überraschend unterschiedliche CD-Sensitivität der Zweikernkomplexe **5** und **6** könnte somit darauf beruhen, daß **6** erwartungsgemäß isostrukturell mit seinen ungewöhnlich starr aufgebauten Homologen **6a** [3] und **6b** [2] ist, während in **5** u.a. wohl praktisch freie Drehbarkeit um die C(1)–O-Bindung gewährleistet ist. Hinzu kommt, daß das UV-VIS-Spektrum von **6** weniger von langwelligen CT-Übergängen "belastet" ist, als das von **5**.

Komplex **5** reagiert—im Gegensatz zu **6**—offenbar mit Tetrahydrofuran und möglicherweise auch mit anderen Lewis-Basen. Inwieweit hier Parallelen zum Verhalten von **1** vorliegen, läßt sich erst nach der vollständigen Untersuchung der Reaktionsprodukte angeben.

## 7. Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter strikter Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ , Schlenk-Technik; Meßproben-vorbereitung in Glove Box von M. Braun) durchgeführt. FT-IR-Spektrometer: Perkin-Elmer Mod. 1720 (KBr-Pellets bzw. Nujol-Anreibungen); NMR-Spektrometer: Bruker Mod. WP 80 und AM 360 sowie Vaian Gemini 200; NIR/VIS-Spektralphotometer: Cary Mod. 17 und SE; CD: Jasco Mod. J200-D mit DP-500 N-Datenprozessor; MS: V.G. Mod. ZAB 2F.

### 7.1. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm}\{\mu-(1S,2R,5R)\text{-}(+)\text{-OC}_{10}\text{H}_{19}\}]_2$ (**5**)

705.2 mg (2.0 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}$ , gelöst in 50 ml Toluol, werden auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 313.2 mg (2.0 mmol)  $(1S,2R,5R)\text{-}(+)\text{-Isomenthol}$  (Merck-Schuchardt; sublimiert, Kontrolle von  $[\alpha]_D^{20}$ ) in 30 ml Toluol versetzt: Farbumschlag von orange nach gelb. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird die gelbe Lösung filtriert und auf ca. 5 ml eingeeengt. Alles nach ca. 2 Tagen bei  $0^\circ\text{C}$  auskristallisierte Produkt wird nach Abdekantieren der Mutterlauge mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und 8 h lang am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 348.6 mg (80% d. Th.), Fp.  $168^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung). (Gef.: C, 54.29; H, 6.66.  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{OSm}$  ber.: C, 55.12; H, 6.71%).  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $-17.05$  s, 1H, H(1)<sub>eq</sub>;  $-16.60$  d, 1H,  $^3J = 12.0$  Hz, H(6)<sub>eq</sub>;  $-15.47$  s, 1H, H(2)<sub>eq</sub>;  $-11.27$  t, 1H,  $^3J = 12.0$  Hz, H(5)<sub>ax</sub>;  $-8.96$  s, 1H, H(3)<sub>ax</sub>;  $-7.36$  t, 1H,  $^3J = 10.0$  Hz, H(4)<sub>eq</sub>;  $-4.28$  d, 1H,  $^3J = 12.0$  Hz, H(6)<sub>ax</sub>;  $-3.98$  m, 1H, H(3)<sub>eq</sub>;  $-3.79$  m, 1H, H(4)<sub>ax</sub>;  $-2.89$  d, 1H,  $^3J = 12.7$  Hz, H(7);  $-2.45$  d, 3H,  $^3J = 6.0$  Hz, C(5)H<sub>3</sub>;  $-2.24$  m, 6H, C(8,9)H<sub>3</sub>;  $+12.58$  s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ . MS (für  $^{152}\text{Sm}$ ):  $m/z$  806 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ; 1%), 437 ( $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}/2^+$ , 2%), 347 ( $\text{Cp}_3\text{Sm}^+$ , 10%), 282 ( $\text{Cp}_2\text{Sm}^+$ , 85%), 217 ( $\text{CpSm}^+$ , 80.5%), 66 ( $\text{CpH}^+$ , 100%), 65 ( $\text{Cp}^+$ , 78%), sieben weitere Isomenthylfragmente,  $m/z$  138, 123, 95, 82, 71, 69, 55 (9, 19, 69, 30, 97, 47, 59%).

### 7.2. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm}\{\mu\text{-}(R)\text{-}(+)\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$ (**6**)

Darstellung in Anlehnung an die für **6a** ( $\text{Ln} = \text{Yb}$  [2]) beschriebene Vorschrift. Einsatz von 681 mg (1.97



mmol)  $(C_5H_5)_3Sm$  und 288 mg (1.97 mmol) (R)-(+)-Isobutylactat (Aldrich), gelöst in insgesamt 50 ml  $CH_2Cl_2$ . Zwischen  $-30$  und  $-20^\circ C$  Farbumschlag von orange nach blaßgelb; Ausbeute: 762 mg (90.8% d.Th.); Zersetzung ab  $185^\circ C$ .  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $-1.42$  d, 3H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $CH_3$ ;  $0.49$  d, 6H,  $^3J = 6.4$  Hz,  $CH_3$ (Isobutyl);  $0.66$  q, 1H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $\alpha$ -CH;  $1.10$  m, 1H, Signalbreite insges. 44 Hz,  $\beta$ -CH (Isobutyl);  $2.77$  d, 2H,  $^3J = 6.0$  Hz,  $CH_2$ ;  $8.6$  s, 10H,  $C_5H_5$ .

### 7.3. $\{(C_5H_5)_2Lu\{\mu-(R)-(+)-OCH(CH_3)COOCH_2CH(CH_3)_2\}_2$ (6c)

Darstellung analog zu der von 6. Einsatz von 365.2 mg (0.986 mmol)  $(C_5H_5)_3Lu$ , 0.148 ml (144 mg = 0.986 mmol) (R)-(+)-Isobutylactat und insgesamt 50 ml  $CH_2Cl_2$ . Ausbeute: 436 mg (98.2% d. Th.). (Gef.: C, 41.36; H, 5.17; O, 7.82.  $C_{17}H_{23}O_3Lu$  ber.: C, 45.34; H, 5.15; O, 10.66%).  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $1.07$  d, 6H,  $^3J$  6.8 Hz,  $CH_3$  (Isobutyl);  $1.63$  d, 3H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $CH_3$ ;  $2.10$  m, 1H, Signalbreite insges. 42.2 Hz, CH (Isobutyl);  $4.18$  dd, 2H,  $\Delta\delta = 0.08$  ppm,  $^3J = 6.2$  Hz,  $CH_2$ ;  $4.77$  q, 1H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\alpha$ -C;  $5.92$  s, 10H,  $C_5H_5$ .

### 7.4. $\{(C_5H_5)_3Sm\{(R)-(+)-OS(CH_3)-p-C_6H_4CH_3\}$ (7)

670 mg (1.93 mmol)  $(C_5H_5)_3Sm$ , gelöst in 40 ml THF, werden bei Raumtemp. mit einer 0.15 molaren Lösung von 298.8 mg (1.93 mmol) (R)-(+)-Methyl-*p*-tolylsulfoxid (dargest. n. Refs. [3] u. [26]) in Toluol versetzt. Nach Rühren (1 h), Filtrieren und Einengen zur Trockene (Vac.) und zweimaligem Waschen mit je 5 ml *n*-Hexan wird der orangefarbene Feststoff 8 h lang am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 954 mg (98.5% d. Th.).  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $-0.16$  s, 3H;  $2.21$  s, 3H;  $5.11$  d, 2H,  $^3J = 7.9$  Hz;  $6.89$  d, 2H,  $^3J = 7.9$  Hz;  $11.41$  s, 15H. (R)-(+)-Methyl-*p*-toluolsulfoxid: Fp.:  $74-75^\circ C$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ : (+)144.1°,  $c = 2.12$  mol  $l^{-1}$ , Aceton (Lit.: (+)145°,  $c = 2$  mol  $l^{-1}$ , Aceton); IR:  $\nu(SO)$ ,  $1048$   $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ )  $2.42$  s, 3H, (S) $CH_3$ ;  $2.70$  s, 3H, (*p*-Tolyl)- $CH_3$ ;  $7.32$  d, 2H,  $^3J = 8.8$  Hz, *o*-Tolyl-H's;  $7.55$  d, 2H,  $^3J = 8.1$  Hz, *m*-Tolyl-H's.

### 7.5. Röntgenstrukturanalyse von 5

Ein für röntgenographische Untersuchungen geeigneter Einkristall von 5 wurde nach der Lindemann-Technik für die Röntgenstrukturanalyse präpariert und bei 293 K an einem Hilger und Watts (Y290) Vierkreisdiffraktometer mit Mo K  $\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator nach der  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik vermessen. Die angewendete dreidimensionale Patterson-Methode lieferte die Schweratompositionen. Die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome wurden mit Differenz-Fourier-

und Least-Squares-Rechnungszyklen bestimmt [27]. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden berechnet und mit einem vorgegebenen Bindungsabstand (C–H: 96 pm) und einem gemeinsamen Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Tabelle 4 enthält die fraktionellen Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren von 5 [25].

### Dank

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf, Hamburg, für strukturanalytische Ratschläge sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., und dem BMBF, Bonn, für finanzielle Unterstützung (insbesondere im Hinblick auf eine Modernisierung des JASCO-Dichrographen).

### Literatur und Bemerkungen

- [1] G. Massarweh und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **444** (1993) 67.
- [2] J. Stehr und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **459** (1993) 79.
- [3] J. Stehr, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1993, S. 80 bzw. 15.
- [4] S.D. Stults, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, **9** (1990) 1623.
- [5] Basierend auf einer entsprechenden Recherche anhand des Cambridge Structural Database System.
- [6] G. Karta, K.T. Go, A.K. Bose und M.S. Tibbetts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1976) 717.
- [7] J.W. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Altwood, *Organometallics*, **2** (1983) 1671.
- [8] V.K. Bel'skij, Y.K. Gun'ko, G.D. Solveichik und B.M. Bulychev, *Metalloorg. Khim.*, **4** (1991) 577; *Engl. Übers. Organomet. Chem., USSR*, **4** (1991) 281.
- [9] W.J. Evans, J.W. Grate und R.J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1671.
- [10] W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *Organometallics*, **10** (1991) 134.
- [11] Eine, weniger wahrscheinliche, Strukturalternative wäre ein zwölfgliedriger Ring mit zwei terminal Alkoxid-O-Atomen; vgl. hierzu Ref. [12].
- [12] G. Erker, S. Dehnicke, M. Rump, C. Krüger, S. Werner und M. Nolte, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 1371, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1349.
- [13] vgl. R.D. Fischer, in T.J. Marks und I.L. Fragalà (Herausg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985, S. 293.
- [14] Zum Vergleich: Komplex 6a zeigt bei 280 K zwei  $C_5H_5$ -,  $CH_2$ - und  $CH_3$ -Resonanzen, die jeweils 4.8, 1.2 und 0.09 ppm auseinanderliegen [2].
- [15] H. Schumann und G. Jeske, *Z. Naturforsch.*, **40b** (1985) 1490.
- [16] Untersuchungen mit dem Ziel der Isolierung der Reaktionsprodukte sind im Gange.
- [17] W.K. Wong, J.W. Guan, J.S. Ren, Q. Shen und W.T. Wong, *Polyhedron*, **12** (1993) 2749.
- [18] H. Schulz, H. Reddmann und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **461** (1993) 69 u. dort angeg. Lit.
- [19] S. May, M.F. Reid und F.S. Richardson, *Mol. Phys.*, **62** (1987) 341.
- [20] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *J. Alloy. Comp.*, **180** (1992) 337.

- [21] F.S. Richardson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2806.
- [22] **7a** zeigt andeutungsweise zwei CD-Signale bei 20120 (positiv) und 20746  $\text{cm}^{-1}$  (negativ).
- [23] vgl. M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida und S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 3147; H. Okawa, M. Nakamura, Y. Shuin und S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 3657; W. Kuhn, in K. Freudenberg (Hrsg.), *Stereochemie*, Deuticke, Leipzig, 1933, S. 397.
- [24] Vgl. H. Feltkamp und N.C. Franklin, *Tetrahedron*, 21 (1965) 1541, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 798.
- [25] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD404237, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [26] K.K. Andersen, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1953.
- [27] (a) G.M. Sheldrick, *SHELXS-86 Program for crystal structure solution*, Universität Göttingen; G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 467. (b) G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Acta Crystallogr.*, in Vorbereitung. (c) Molekülgrafik; *SHELXL-Plus Release 4.21/V*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison/Wisconsin, USA.